

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年7月15日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/059782 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 10/40 (74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA, Kosaku); 〒100-0013 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号霞山ビルディング Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016592
- (22) 国際出願日: 2003年12月24日 (24.12.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-377142
2002年12月26日 (26.12.2002) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8340 東京都中央区京橋1丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大月 正珠 (OTSUKI, Masashi) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP). 堀川 泰郎 (HORIKAWA, Yasuro) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ADDITIVE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION OF SECONDARY BATTERY AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池の非水電解液用添加剤及び非水電解液二次電池

(57) Abstract: An additive for nonaqueous electrolytic solutions of secondary batteries which is composed of a phosphazene derivative represented by the following formula (I): $R^1_3P = N-X \dots$ (I) (wherein R^1 independently represents a halogen element or a monovalent substituent; and X represents an organic group containing at least one element selected from the group consisting of carbon, silicon, nitrogen, phosphorous, oxygen and sulfur) is disclosed. The additive has a high dissolving power for a supporting salt and a low viscosity. A nonaqueous electrolyte secondary battery which comprises an electrolytic solution containing such an additive and has excellent high-rate characteristics is also disclosed.

(57) 要約: 本発明は、支持塩の溶解能力が高く且つ粘度が低い、下記式(I): $R^1_3P = N-X \dots$ (I) (式中、 R^1 は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基を表し; Xは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素及び硫黄からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す) で表されるホスファゼン誘導体よりなる二次電池の非水電解液用添加剤、並びに該添加剤を含有する電解液を備え、ハイレート特性に優れた非水電解液二次電池に関する。

WO 2004/059782 A1

明 細 書

二次電池の非水電解液用添加剤及び非水電解液二次電池

技術分野

本発明は、二次電池の非水電解液用添加剤及び該添加剤を非水電解液に添加した非水電解液二次電池に関し、特に支持塩の溶解能力が高く且つ粘度が低い二次電池の非水電解液用添加剤及びハイレート特性（急速充放電特性）に優れた非水電解液二次電池に関するものである。

背景技術

現在、ノート型パソコンや携帯電話等の半数以上は、高電圧・高エネルギー密度で、且つ優れた自己放電性を示す非水電解液二次電池によって駆動している。該非水電解液二次電池においては、負極を形成する材料としてカーボンが多用されているが、その表面にリチウムが生成した場合の危険性の低減及び高駆動電圧化を目的として各種有機溶媒が電解液として使用されている。また、カメラ用の非水電解液二次電池としては、負極材料としてアルカリ金属（特に、リチウム金属やリチウム合金）等が用いられているため、その電解液としては、通常エステル系有機溶媒等の非プロトン性有機溶媒が使用されている。

しかし、これらの非水電解液二次電池は、高性能ではあるものの、安全性において次のような問題があった。まず、非水電解液二次電池の負極材料としてアルカリ金属（特にリチウム金属やリチウム合金等）を用いた場合には、該アルカリ金属が水分に対して非常に高活性であるため、例えば電池の封口が不完全で水分が侵入した際等には、負極材料と水とが反応して水素が発生したり、発火する等の危険性が高いという問題があった。また、リチウム金属は低融点（約170℃）であるため、短絡時等到大電流が急激に流れると、電池が異常に発熱して電池が

熔融する等の非常に危険な状況を引き起こすという問題があった。更に、電池の発熱につれ前述の有機溶媒をベースとする電解液が気化・分解してガスを発生したり、発生したガスによって電池の破裂・発火が起こるという問題があった。

これに対し、特定のホスファゼン誘導体を電解液に添加することにより、電解液の発火等の危険性を大幅に減じた非水電解液二次電池が知られている（特開平6-13108号公報、特開2002-83628号公報参照）。該電池においては、ホスファゼン誘導体から誘導される窒素ガス或いはリン酸エステル系ガス等の作用によって、前記非水電解液に自己消火性ないし難燃性が付与され、発火等の危険性が低減されている。また、ホスファゼン誘導体を構成するリンには、電池を構成する高分子材料の連鎖分解を抑制する作用があるため、発火等の危険性が効果的に低減されている。

しかしながら、特開平6-13108号公報、特開2002-83628号公報に記載の環状ホスファゼン誘導体は、支持塩を溶かす能力が乏しく、該環状ホスファゼン誘導体を電解液に多量に添加し、支持塩として例えばリチウム塩を使用した場合、電解液のリチウムイオン導電率が低下して電気伝導率が低下するため、電池の急速放電特性及び急速充電特性が劣る。近年、研究が盛んな電気自動車用の非水電解液二次電池には、急発進（急速放電）特性やブレーキ時のエネルギー回生（急速充電）特性が求められるため、電解液に環状ホスファゼン誘導体を添加した電池は、電気自動車用電池としては問題があった。また、かかる傾向は、室温よりも低温において顕著であるため、特に低温環境下での急速放電及び急速充電特性に問題があった。

一方、特開平6-13108号公報、特開2002-83628号公報に記載の鎖状ホスファゼン誘導体は、支持塩を溶解する能力は充分であるが、環状ホスファゼン誘導体に比べて粘度が若干高いものが多く、このため、該鎖状ホスファゼン誘導体を電解液に添加すると、電池の電気伝導率が低下する傾向がある。電気伝導率の低下は、上記の急速放電及び急速充電特性の低下の原因となるため、

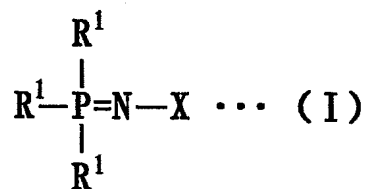
電解液に鎖状ホスファゼン誘導体を添加した電池も、急速放電及び急速充電特性に問題があった。

発明の開示

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、支持塩の溶解能力が高く且つ粘度が低い二次電池の非水電解液用添加剤及び該添加剤を非水電解液中に含有しハイレート特性（急速充放電特性）に優れた非水電解液二次電池を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の鎖状ホスファゼン誘導体が、低粘度で且つ高い支持塩溶解能力を有し、該ホスファゼン誘導体を非水電解液二次電池の電解液に添加することにより、該電池の急速放電特性及び急速充電特性が向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明の二次電池の非水電解液用添加剤は、下記式(I)で表されるホスファゼン誘導体よりなることを特徴とする。



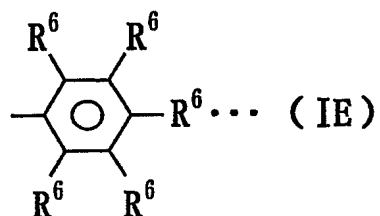
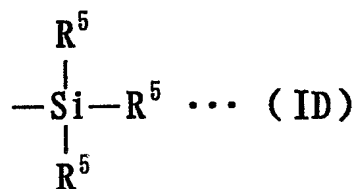
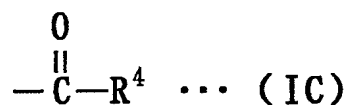
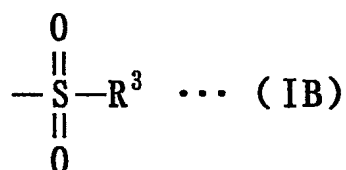
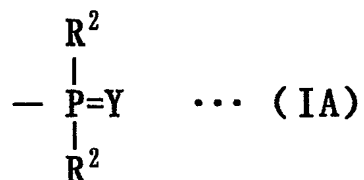
（式中、 R^1 は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基を表し； X は、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素及び硫黄からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。）

本発明の二次電池の非水電解液用添加剤の好適例においては、前記式(I)の R^1 の少なくとも1つがハロゲンである。ここで、該ハロゲンはフッ素であるのが特に好ましい。

本発明の二次電池の非水電解液用添加剤の他の好適例においては、前記式(I)の R^1 が、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキル基、アリール基、アシル基、ア

ミノ基、アルキルチオ基及びアリールチオ基の何れかである。

本発明の二次電池の非水電解液用添加剤の他の好適例においては、前記式(I)のXが、下記式(IA)、式(IB)、式(IC)、式(ID)及び式(IE)の何れかで表される。



[式(IA)、式(IB)、式(IC)、式(ID)及び式(IE)において、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基を表し；Yは、酸素、硫

黄、又は炭素、ケイ素、窒素及びリンからなる群から選ばれる元素の少なくとも 1 種を含む有機基を表す。]

また、本発明の非水電解液二次電池は、上記二次電池の非水電解液用添加剤及び支持塩を含有する非水電解液と、正極と、負極とを備えたことを特徴とする。

本発明の非水電解液二次電池の好適例においては、前記非水電解液中の前記ホスファゼン誘導体の含有量が 1 体積%以上である。ここで、前記非水電解液中の前記ホスファゼン誘導体の含有量は、支持塩の劣化防止の観点から 2 体積%以上がより好ましく、電解液に難燃性を付与する観点から 5 体積%以上が更に好ましく、電解液に不燃性を付与する観点から 10 体積%以上が特に好ましい。

発明を実施するための最良の態様

以下に、本発明を詳細に説明する。

<二次電池の非水電解液用添加剤>

本発明の二次電池の非水電解液用添加剤は、上記式(I)で表されるホスファゼン誘導体よりなる。該ホスファゼン誘導体は、鎖状構造であるため比誘電率が高く、支持塩の溶解能力が高い。また、電気陰性度の高いハロゲン或直接リン又は硫黄に結合させた化合物は、非常に低粘度である。このため、該ホスファゼン誘導体を含む非水電解液は、イオン導電率が高く、該非水電解液を用いた非水電解液二次電池は、急速充電特性及び急速放電特性に優れる。

また、従来の非水電解液に、上記ホスファゼン誘導体を含有させることにより、ホスファゼン誘導体から誘導される窒素ガス及びリン酸エステル等の作用によって、非水電解液電池に優れた安全性が付与され、発火等の危険性を低減することが可能となる。また、リンには、電池を構成する高分子材料の連鎖分解を抑制する作用があるため、効果的に電池の安全性を向上させることができる。

更に、従来の非水電解液二次電池において、電解液として用いられているエステル系等の電解液においては、例えば、支持塩である LiPF_6 塩等のリチウムイ

オン源等が、経時と共に LiF 及び PF_5 に分解して発生する PF_5 ガスや、該発生した PF_5 ガスが更に水等と反応して発生するフッ化水素ガス等により、腐蝕が進行して劣化すると考えられる。つまり、非水電解液の導電性が低下する上に、発生するフッ化水素ガスで極材が劣化する現象が起こる。一方、ホスファゼン誘導体は、例えば、前記 LiPF_6 等のリチウムイオン源の分解を抑制し、安定化に寄与する。したがって、従来の非水電解液に上記ホスファゼン誘導体を添加することにより、非水電解液の分解反応が抑制され、腐蝕、劣化を抑制することが可能となる。

上記式(I)で表されるホスファゼン誘導体の粘度は、 $4.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (cP)以下であれば特に制限はないが、導電性の向上及び低温特性の向上の観点からは、 $3.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (cP)以下が好ましく、 $2.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (cP)以下がより好ましい。ここで、本発明において、粘度は、粘度測定計[R型粘度計Model RE500-SL、東機産業(株)製]を用い、1rpm、2rpm、3rpm、5rpm、7rpm、10rpm、20rpm及び50rpmの各回転速度で120秒間づつ測定し、指示値が50～60%となった時の回転速度を分析条件とし、その際に測定した値である。

上記式(I)で表されるホスファゼン誘導体の支持塩の飽和溶解量は、例えば、 LiPF_6 を支持塩とした場合、該ホスファゼン誘導体1000mL当り1.5～2.5molであり、導電性及び低温特性をより好適に向上させる観点からは、2.0mol以上であるのが好ましい。

上記式(I)において、 R^1 は、独立してハロゲン元素又は一価の置換基を示し、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適であり、これらの中でも、低粘度である点で特にフッ素が好ましい。一方、一価の置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキル基、アリール基、アシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基等が挙げられる。これらの中でも、調製が容易な点で、アルコキシ基、フェノキシ基、アミノ基が好ましい。

前記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、二重結合を含むアリルオキシ基等の他、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。前記フェノキシ基としては、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、メトキシフェノキシ基等が挙げられる。前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。前記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。前記アミノ基としては、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アジリジル基、ピロリジル基等が挙げられる。前記アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基等が挙げられる。前記アリールチオ基としては、フェニルチオ基、トリルチオ基、ナフチルチオ基等が挙げられる。

上記一価の置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されていてもよい。また、式(I)の R^1 は、総て同一の種類の置換基でもよく、それらの内の幾つかが異なる種類の置換基でもよい。特に R^1 のうち少なくとも1つがハロゲンである場合、難燃性が向上する点でより好ましく、更にそのハロゲンがフッ素である場合、低粘度である点で特に好ましい。

上記式(I)において、Xとしては、上記式(IA)～(IE)の何れかで表される構造を有する有機基が好ましい。但し、式(IA)～(IE)において、 $R^2 \sim R^6$ は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基を表す。ここで、 $R^2 \sim R^6$ としては、式(I)の R^1 で述べたのと同様のハロゲン元素及び一価の置換基が何れも好適に挙げられる。 R^2 、 R^5 、 R^6 は、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でも、互いに異なる種類でもよく、また、互いに結合して環を形成してもよい。また、Yとしては、例えば、NR (Rは、アルキル基、アルコキシル基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、酸素、硫黄、又は炭素、リン、ホウ素、ケイ素等の元素を

含む基等が挙げられ、これらの中でもNR基、酸素、硫黄が好ましい。

＜非水電解液二次電池＞

本発明の非水電解液二次電池は、上述した二次電池の非水電解液用添加剤及び支持塩を含有する非水電解液と、正極と、負極とを備える。非水電解液に含まれる支持塩としては、例えば、リチウムイオンのイオン源となる支持塩等が好ましい。リチウムイオンのイオン源としては、特に制限はないが、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩が好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

式(I)で表されるホスファゼン誘導体は、上述のように支持塩の溶解能力が高いため、該ホスファゼン誘導体を含む電解液には、従来よりも多くの支持塩を溶解させることができ、その結果、電解液のリチウムイオン導電率が向上する。そのため、該電解液を用いた本発明の非水電解液二次電池は、電気伝導率が高く、急速放電特性及び急速充電特性に優れる。

前記支持塩の非水電解液に対する配合量としては、非水電解液（溶媒成分）1Lに対し、0.2～1molが好ましく、0.5～1molがより好ましい。配合量が、0.2mol未満の場合には、非水電解液の十分な導電性を確保することができず、電池の充放電特性に支障をきたすことがある一方、1molを超える場合には、非水電解液の粘度が上昇し、前記リチウムイオン等の十分な移動度が確保できないため、非水電解液の十分な導電性を確保できず、電池の充放電特性に支障をきたすことがある。

本発明の非水電解液二次電池の電解液は、支持塩及び上記式(I)で表されるホスファゼン誘導体の他、非プロトン性有機溶媒を含んでもよい。非プロトン性有機溶媒は、安全性の点から、前記電解液に含有させるのが好適である。即ち、電解液に、非プロトン性有機溶媒が含有されていれば、後述する負極の材料と反応することなく高い安全性を得ることができる。また、前記電解液の低粘度化が可能

であり、容易に非水電解液二次電池としての最適なイオン導電性を達成することができる。

上記非プロトン性有機溶媒としては、特に制限はないが、電解液の低粘度化の点で、エーテル化合物やエステル化合物等が挙げられる。具体的には、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、メチルエチルカーボネート等が好適に挙げられる。これらの中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物、1,2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル化合物等が好適である。特に、環状のエステル化合物は、比誘電率が高くリチウム塩等の溶解性に優れる点で、鎖状のエステル化合物及びエーテル化合物は、低粘度であるため電解液の低粘度化の点で好適である。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよいが、2種以上を併用するのが好適である。非プロトン性有機溶媒の25℃における粘度としては、特に制限はないが、10 mPa·s (cP) 以下が好ましく、5 mPa·s (cP) 以下がより好ましい。

本発明の非水電解液二次電池の電解液の25℃における粘度は、1.0～6.0 mPa·s (cP) が好ましく、1.0～3.3 mPa·s (cP) が更に好ましい。該電解液には、上記ホスファゼン誘導体が含まれるため粘度が低く、そのため、該電解液を用いた本発明の非水電解液二次電池は、電気伝導率が高く、急速放電特性及び急速充電特性に優れる。

本発明の非水電解液二次電池の電解液中の上記ホスファゼン誘導体の含有量は、非水電解液二次電池のハイレート特性（急速充放電特性）を好適に向上する観点から、1.0体積%以上が好ましい。上記ホスファゼン誘導体の含有量が、前記数値範囲内であれば、好適に電池のハイレート特性を向上させることができる。

本発明の非水電解液二次電池の電解液中の上記ホスファゼン誘導体の含有量は、電解液に「耐劣化性」を好適に付与し得る観点から、2体積%以上が好ましい。上記ホスファゼン誘導体の含有量が、前記数値範囲内であれば、好適に劣化を抑制することができる。ここで、「劣化」とは、前記支持塩（例えば、リチウム塩）の分解をいい、該劣化防止の効果を下記安定性評価方法により評価した。

－安定性評価方法－

(1) 先ず、支持塩を含む非水電解液を調製後、水分率を測定する。次に、高速液体クロマトグラフィー（イオンクロマトグラフィー）により、非水電解液中のフッ化水素の濃度を測定する。更に、目視により非水電解液の色調を観察した後、放電試験により放電容量を算出する。

(2) 上記非水電解液を2ヶ月間グローブボックス内で放置した後、再び、水分率、フッ化水素の濃度を測定し、色調を観察し、放電容量を算出する。これらの測定結果の変化により安定性を評価する。

また、本発明の非水電解液二次電池の電解液中の上記ホスファゼン誘導体の含有量は、電解液に「難燃性」を付与する観点から、5体積%以上が好ましい。更に、該含有量は、電解液に「不燃性」を付与する観点から、10体積%以上が好ましい。上記ホスファゼン誘導体の含有量が5体積%以上であれば、電解液が難燃性になり、10体積%以上であれば、電解液が不燃性になる。ここで、難燃性・不燃性は、UL 94 HB法に準拠する方法で定義されるものであり、不燃性石英ファイバーに1.0 mLの電解液を染み込ませ12.7 mm×12.7 mmの試験片を作製し、該試験片を大気環境下で着火した際、着火した炎が装置の25 mmラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性ありとし、着火が認められなかった場合（燃焼長0 mm）を不燃性ありとしたものである。なお、本発明において、不燃性及び難燃性はJIS K 7201に準拠した酸素指数測定により評価した。

ここで、酸素指数とは、JIS K 7201に規定の所定の試験条件下におい

て、材料が燃焼を持続するのに必要な体積パーセントで表される最低酸素濃度の値をいい、酸素指数が低いことは発火・引火の危険性が高いことを意味し、反対に酸素指数が高いことは発火・引火の危険性が低く、「安全性が高い」ことを意味する。大気条件下では酸素指数は20.2体積%に相当するため、酸素指数が20.2体積%の電解液は大気中で燃焼することを意味する。本発明者らの検討の結果、酸素指数が23体積%以上の電解液は上記UL94HB法に準拠する方法で定義される難燃性を有し、酸素指数が25体積%以上の電解液は上記UL94HB法に準拠する方法で定義される不燃性を有することが分かったため、本発明では、難燃性・不燃性を酸素指数測定により評価した。

本発明の非水電解液二次電池を構成する正極の材料としては、特に制限はなく、公知の正極材料から適宜選択して使用できる。例えば、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 、 MnO_3 等の金属酸化物、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFeO_2$ 及び $LiFePO_4$ 等のリチウム含有複合酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が好適に挙げられる。上記リチウム含有複合酸化物は、Fe、Mn、Co及びNiからなる群から選択される2種又は3種の遷移金属を含む複合酸化物であってもよく、この場合、該複合酸化物は、 $LiFe_xCo_yNi_{(1-x-y)}O_2$ (式中、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 < x + y \leq 1$)、あるいは $LiMn_xFe_yO_{2-x-y}$ 等で表される。これらの中でも、高容量で安全性が高く、更には電解液の濡れ性に優れる点で、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ が特に好適である。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、これら正極材料には、アセチレンブラック等の導電剤、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等の結着剤を適宜添加することができる。前記正極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。

一方、負極の材料としては、リチウム又はリチウムイオンを吸蔵・放出可能で

あれば特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えばリチウムを含む材料、具体的には、リチウム金属自体、リチウムと、アルミニウム、インジウム、鉛、又は亜鉛等との合金、リチウムをドーピングした黒鉛等の炭素材料などが好適に挙げられる。これらの中でも、安全性がより高い点で、黒鉛等の炭素材料が好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。前記負極の形状としては、特に制限はなく、前記正極の形状と同様の公知の形状から適宜選択することができる。

本発明の非水電解液二次電池は、正極、負極、電解液の他、正負極間に、両極の接触による電流の短絡を防止する役割で介在させるセパレーターを備えるのが好ましい。該セパレーターの材質としては、両極の接触を確実に防止し得、かつ、電解液を通したり含んだりできる材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ20～50 μ m程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルムが特に好適である。本発明の非水電解液二次電池は、上記セパレーターの他、通常電池に使用されている公知の各部材を備えることができる。

本発明の非水電解液二次電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。前記スパイラル構造の場合、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、負極（シート状）を重ね合わせて巻き上げる等により非水電解液二次電池を作製することができる。

前記非水電解液二次電池の容量としては、 LiCoO_2 を正極とした場合、充放電容量(mAh/g)で140～145(mAh/g)が好ましく、143～145(mAh/g)がより好ましい。なお、前記充放電容量は、公知の測定方法、例えば、半開放型セルあるいは、密閉型コインセル（日刊工業新聞社発行、リチウムイオン二次電池、芳尾真幸参照）を用い、充放電試験を行い、充電電流(mA)、時間

(t) 及び極材質量 (g) より、容量を求める方法によって測定することができる。

本発明の非水電解液二次電池において、前記電解液の導電率 (電気伝導度) は、 0.75 mol/L 濃度のリチウム塩溶解液の導電率で 6.0 mS/cm 以上であり、 7.0 mS/cm 以上であるのが好ましい。本発明の非水電解液二次電池は、このように導電率が従来に比べて高いため、ハイレート特性 (急速充放電特性) に優れる。なお、前記導電率は、下記の測定方法により測定して得られた値である。

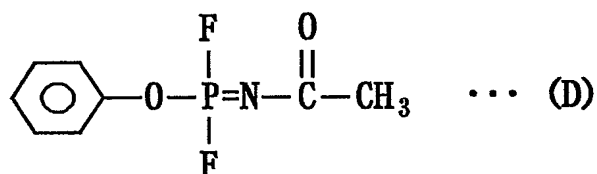
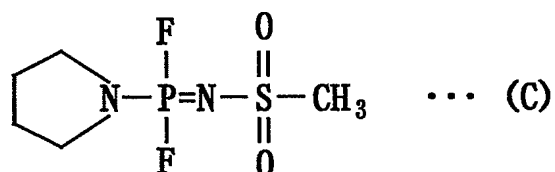
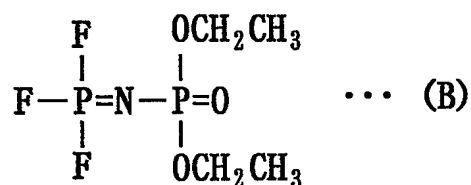
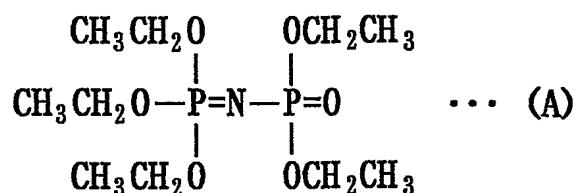
—導電率測定法—

電池に、 5 mA の定電流を印加しながら、導電率計 [商品名: CDM210 型、ラジオメータートレーディング (株) 製] を用いて、所定条件 (温度: 25°C 、圧力: 常圧、水分率: 10 ppm 以下) 下で測定する。尚、理論的には、先ず電解液のコンダクタンス (G_m) を求め、これからケーブル抵抗 (R) の影響を除いて、電解液そのもののコンダクタンス (G) を求め、得られた (G) と、既知のセル定数 (K) から、導電率 $K = G \cdot K \text{ (S/cm)}$ を求める。

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

<実施例>

表 1 に示すホスファゼン誘導体を用い、 LiPF_6 (支持塩) の飽和溶解量、並びに粘度を測定した。結果を表 1 に示す。なお、表 1 中、ホスファゼン A は下記式 (A) で示される化合物であり、ホスファゼン B は下記式 (B) で示される化合物であり、ホスファゼン C は下記式 (C) で示される化合物であり、ホスファゼン D は下記式 (D) で示される化合物であり、以下に示す方法で合成した。



(ホスファゼン誘導体Aの合成方法)

前記式(I)においてXが式(IA)で表され、 R^1 及び R^2 が総てC1で、Yが酸素である化合物を、トルエン溶媒下、 -40°C の温度条件でナトリウムエトキシドと反応させた後、分子蒸留を行うことにより、精製したホスファゼン誘導体Aを得た。

(ホスファゼン誘導体Bの合成方法)

三フッ化二塩化リン(PCl_2F_3)を室温条件、無溶媒でジエチルホスホリルアミドと反応させた後、分子蒸留を行うことにより、精製したホスファゼン誘導体Bを得た。

(ホスファゼン誘導体Cの合成方法)

三フッ化二塩化リン (PCl_2F_3) を室温条件、無溶媒でメタンスルホンアミドと反応させることにより、前記式(I)においてXが式(1B)で表され、 R^1 が総てフッ素で、 R^3 がメチル基である化合物を得た。次に、この化合物をトルエン溶媒下、室温条件でピロリジンと反応させた後、分子蒸留を行うことにより、精製したホスファゼン誘導体Cを得た。

(ホスファゼン誘導体Dの合成方法)

三フッ化二塩化リン (PCl_2F_3) を室温条件、無溶媒でアセトアミドと反応させることにより、前記式(I)においてXが式(1C)で表され、 R^1 が総てフッ素で、 R^4 がメチル基である化合物を得た。次に、この化合物に、アセトニトリル溶媒下、 -40°C の温度条件でナトリウムフェノキシドを添加し、分子蒸留を行うことにより、精製したホスファゼン誘導体Dを得た。

表1

	飽和溶解量 (mol/L)	粘度 (mPa·s)
ホスファゼンA	1.5以上	5.8
ホスファゼンB	2.0以上	3.8
ホスファゼンC	2.0以上	3.3
ホスファゼンD	2.0以上	2.9

表1から、式(I)で表されるホスファゼン誘導体は、従来用いられていたホスファゼン誘導体Aよりも支持塩の溶解能力に優れ、また、粘度も低いことが分かる。

次に、表2に示す配合処方の電解液を調製し、該電解液の粘度を測定し、また、下記の方法で酸素指数を測定した。

—酸素指数測定法—

JIS K 7201に準じて、限界酸素指数を測定した。試験片は、 SiO_2

シート（石英濾紙、不燃性） $127\text{ mm} \times 12.7\text{ mm}$ をU字型のアルミ箔で補強して自立可能とし、該 SiO_2 シートに前記電解液 1.0 mL を含浸して作製した。この試験片を試験片支持具に垂直に、燃焼円筒（内径 75 mm 、高さ 450 mm 、直径 4 mm のガラス粒を底部から $100 \pm 5\text{ mm}$ の厚さに均等に満たし金属製の網をその上に置いたもの）の上端部から 100 mm 以上の距離に位置するように取り付けた。次に、燃焼円筒に酸素（JIS K 1101又はこれと同等以上のもの）及び窒素（JIS K 1107の2級又はこれと同等以上のもの）を流し、試験片を空気中で点火し（熱源はJIS K 2240の1種1号）、燃焼状態を調べた。但し、燃焼円筒内の総流量は 11.4 L/min である。この試験を3回行い、その平均値を求めた。

ここで、酸素指数とは、JIS K 7201規定の所定の試験条件下において、材料が燃焼を持続するのに必要な容量パーセントで表される最低酸素濃度の値をいい、本願の限界酸素指数は、試験片の燃焼時間が3分以上継続して燃焼するか又は着炎後の燃焼長さが 50 mm 以上燃え続けるのに必要な最低の酸素流量とそのときの窒素流量から算出した。

式：酸素指数＝[酸素流量]／（[酸素流量]＋[窒素流量]） $\times 100$ （体積％）

上記電解液を用い、下記の方法で非水電解液二次電池を作製した。次に、得られた電池について、 20°C において初期の電池特性（電圧、内部抵抗）及び導電率を測定した後、下記評価の方法により、サイクル特性、低温特性、耐劣化性を測定・評価した。これらの結果を表2及び3に示す。

（非水電解液二次電池作製法）

化学式 LiCoO_2 で表されるコバルト酸化物を正極活物質として用い、 LiCoO_2 100部に対して、アセチレンブラック（導電助剤）を10部、テフロン（R）バインダー（結着樹脂）を10部添加し、有機溶媒（酢酸エチルとエタノールとの50／50質量％混合溶媒）で混練した後、ロール圧延により厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 40 mm の薄層状の正極シートを作製した。その後、得られた正極シ

ート2枚を用い、表面に導電性接着剤を塗布した、厚さ $25\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（集電体）を挟み込み、これに厚さ $25\mu\text{m}$ のセパレーター（微孔性フィルム：ポリプロピレン製）を介在させ、厚さ $150\mu\text{m}$ のリチウム金属箔を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約 260mm であった。該円筒型電極に、前記電解液を注入して封口し、単三型リチウム電池（非水電解液二次電池）を作製した。

－充放電サイクル性能の評価－

上限電圧 4.5V 、下限電圧 3.0V 、放電電流 100mA 、充電電流 50mA 、放電時温度 20°C の条件で、 50 サイクルまで充放電を繰り返した。この時の充放電の容量を、初期における充放電の容量と比較し、 50 サイクル後の容量減少率を算出した。合計3本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値で、充放電サイクル性能（非水電解液の長期安定性）を評価した。

－低温特性の評価（低温放電容量の測定）－

得られた電池について、放電時の温度を、低温（ -10°C ）とした以外は、前記「充放電サイクル性能の評価」と同様の条件で、 50 サイクルまで充放電を繰り返した。この時の低温における放電容量を、 20°C において測定した放電容量と比較し、下記式より放電容量残存率を算出した。合計3本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値で、低温特性を評価した。

式：放電容量残存率

$$= [\text{低温放電容量}(-10^\circ\text{C}) / \text{放電容量}(20^\circ\text{C})] \times 100 (\%)$$

－耐劣化性の評価－

得られた非水電解液について、前述の安定性評価方法と同様に、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の水分率（ppm）、弗化水素濃度（ppm）、充放電容量（ mAh/g ）を測定・算出し、耐劣化性の評価を行った。この時、充放電容量（ mAh/g ）は、重量既知の正極又は負極を用いて充放電曲線を測定し、得られた充電量、放電量を用いた電極の重量で除することによ

り求めた。また、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察した。

表2

	電解液				粘度 (mPa·s)	酸素 指数 (体積%)	初期 電位 (V)	内部 抵抗 (Ω)	導電率 (mS/cm)	サイクル特性		低温特性
	非フロン性有機 溶媒(体積%)	ホスファゼン (体積%)	支持塩 (mol/L)							初期の 充放電 容量 (mAh/g)	50サイクル 後の充放 電容量 (mAh/g)	
従来例	DEC *1 45	EC *2 45	ホスファゼンA 10	LiPF ₆ 0.75	3.3	21.0	2.8	0.12	6.0	142	141	56
実施例1	DEC 45	EC 45	ホスファゼンB 10	LiPF ₆ 0.75	3.1	22.8	2.6	0.09	6.8	142	141	60
実施例2	DEC 45	EC 45	ホスファゼンC 10	LiPF ₆ 0.75	3.0	24.0	2.6	0.08	7.0	142	141	60
実施例3	DEC 45	EC 45	ホスファゼンD 10	LiPF ₆ 0.75	2.9	23.0	2.6	0.07	7.2	142	142	62

*1 ジエチルカーボネート

*2 エチレンカーボネート

表3

	耐劣化性の評価						
	初期			2ヶ月放置後			評価
	充放電 容量 (mAh/g)	HF濃度 (ppm)	水分率 : (ppm)	充放電 容量 (mAh/g)	HF濃度 (ppm)	水分率 (ppm)	
従来例	142	1	2	139	1	2	○:良好
実施例1	142	1	2	140	1	2	○:良好
実施例2	142	1	1	140	1	1	○:良好
実施例3	142	1	2	140	1	2	○:良好

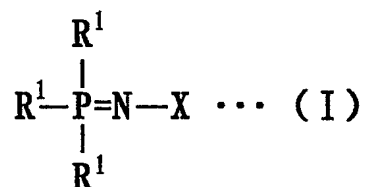
表 2 から、本発明の非水電解液二次電池の電解液は、従来例の電解液よりも粘度が低く、該電解液を用いた本発明の非水電解液二次電池は、従来例の電池よりも導電率が高いことが分かる。そのため、本発明の非水電解液二次電池は、急速充電特性及び急速放電特性に優れる。また、本発明の非水電解液二次電池は、二次電池としての特性及び耐劣化性が、従来例の電池と同等以上である。特に、本発明の非水電解液二次電池は、導電率が高いため低温での放電容量残存率が高く、低温特性が優れていることが分かる。また、本発明の非水電解液二次電池の電解液は、酸素指数が高く、電解液の安全性が高いことも分かる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、支持塩溶解能力が高く且つ粘度が低い二次電池の非水電解液用添加剤を提供することができる。また、該添加剤を電解液に添加した本発明の非水電解液二次電池は、電気伝導率が高く、急速放電特性及び急速充電特性に優れる。

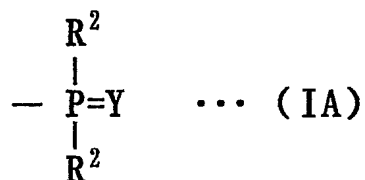
請 求 の 範 囲

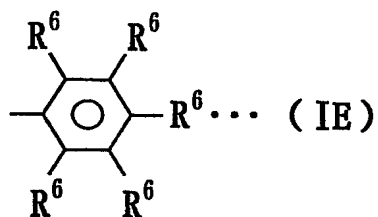
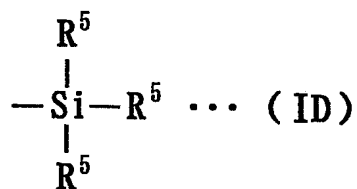
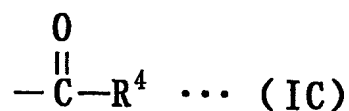
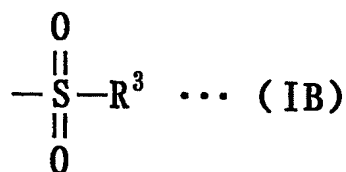
1. 下記式(I)で表されるホスファゼン誘導体よりなる二次電池の非水電解液用添加剤。



(式中、 R^1 は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基を表し； X は、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素及び硫黄からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。)

2. 前記式(I)の R^1 の少なくとも1つがハロゲンであることを特徴とする請求項1に記載の二次電池の非水電解液用添加剤。
3. 前記ハロゲンがフッ素であることを特徴とする請求項2に記載の二次電池の非水電解液用添加剤。
4. 前記式(I)の R^1 が、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキル基、アリール基、アシル基、アミノ基、アルキルチオ基及びアリールチオ基の何れかであることを特徴とする請求項1に記載の二次電池の非水電解液用添加剤。
5. 前記式(I)の X が、下記式(IA)、式(IB)、式(IC)、式(ID)及び式(IE)の何れかで表されることを特徴とする請求項1に記載の二次電池の非水電解液用添加剤。





[式(IA)、式(IB)、式(IC)、式(ID)及び式(IE)において、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基を表し； Y は、酸素、硫黄、又は炭素、ケイ素、窒素及びリンからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。]

6. 請求項1～5の何れかに記載の二次電池の非水電解液用添加剤及び支持塩を含有する非水電解液と、正極と、負極とを備えた非水電解液二次電池。
7. 前記非水電解液中の前記ホスファゼン誘導体の含有量が1体積%以上である請求項6に記載の非水電解液二次電池。
8. 前記非水電解液中の前記ホスファゼン誘導体の含有量が2体積%以上である請求項7に記載の非水電解液二次電池。

9. 前記非水電解液中の前記ホスファゼン誘導体の含有量が5体積%以上である請求項8に記載の非水電解液二次電池。
10. 前記非水電解液中の前記ホスファゼン誘導体の含有量が10体積%以上である請求項9に記載の非水電解液二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16592

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-338682 A (Sony Corp.), 07 December, 2001 (07.12.01), Claims 1 to 5 (Family: none)	1, 6-10 2, 3
X A	JP 2001-338683 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 07 December, 2001 (07.12.01), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-6, 10 2, 3
P, X P, A	JP 2003-77532 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 March, 2003 (14.03.03), Claims 1 to 8 (Family: none)	1, 2, 6-10 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* "A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"I"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
06 April, 2004 (06.04.04)

Date of mailing of the international search report
20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16592

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-83628 A (Bridgestone Corp.), 22 March, 2002 (22.03.02), Claims 1 to 12; Par. No. [0032] (Family: none)	1,6-10 2,3
X A	EP 1205997 A1 (Bridgestone Corp.), 15 May, 2002 (15.05.02), Full text & JP 2001-102088 A full text & JP 2001-217006 A & JP 2001-217005 A & JP 2001-217007 A	1,6-10 2,3
X A	EP 1253662 A1 (Bridgestone Corp.), 30 October, 2002 (30.10.02), Full text & JP 2001-217001 A full text & JP 2001-217002 A & JP 2001-217003 A & JP 2001-217004 A	1,6-10 2,3
X A	JP 6-13108 A (Bridgestone Corp.), 21 January, 1994 (21.01.94), Full text & JP 11-144757 A	1,6-10 2,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16592

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
(See extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-3, 6-10

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16592

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

There must exist a special technical feature so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention. The group of inventions of claims 1-10 is linked only by the technical feature "an additive for nonaqueous electrolytic solutions of secondary batteries which is composed of a phosphazene derivative represented by the formula (I)".

This technical feature, however, cannot be a special technical feature since it is disclosed in prior art documents such as JP 2001-338682 A (Sony Corp.), 7 December, 2001 (07.12.01), JP 2001-338683 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 7 December, 2001 (07.12.01), and JP 2002-83628 A (Bridgestone Corp.), 22 March, 2002 (22.03.02).

Consequently, there is no special technical feature so linking the group of inventions of claims 1-10 as to form a single general inventive concept. Therefore, it appears that the group of inventions of claims 1-10 does not satisfy the requirement of unity of invention.

Next, the number of groups of inventions defined in the claims of this international application and so linked as to form a single general inventive concept, namely, the number of inventions will be examined. Claims 2, 4, 5, 6 directly referring to claim 1 are considered to respectively define different inventions.

Therefore, without closely examining the dependent claims below, this international application is considered to contain at least four groups of inventions.

Group A: claims 1, 2 and claims 3, 6-10 referring to claim 2

Group B: claim 4 and claims 6-10 referring to claim 4

Group C: claim 5 and claims 6-10 referring to claim 5

Group D: claim 6 and claims 7-10 referring to claim 6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2001-338682 A (ソニー株式会社), 2001. 12. 07, 請求項 1-5 (ファミリーなし)	1, 6-10 2, 3
X A	JP 2001-338683 A (日本化学工業株式会社), 2001. 12. 07, 請求項 1-3 (ファミリーなし)	1, 6-10 2, 3
P, X P, A	JP 2003-77532 A (三洋電機株式会社), 2003. 03. 14, 請求項 1-8 (ファミリーなし)	1, 2, 6-10 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 04. 2004

国際調査報告の発送日

20. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 孔一

4X

3132

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-83628 A (株式会社ブリヂストン) , 2002. 03. 22, 請求項 1 - 12, 【0032】 (ファミリーなし)	1, 6-10 2, 3
X A	EP 1205997 A1 (Bridgestone Corporation), 2002. 05. 15, 全文 & JP 2001-102088 A, 全文 & JP 2001-217006 A & JP 2001-217005 A & JP 2001-217007 A	1, 6-10 2, 3
X A	EP 1253662 A1 (Bridgestone Corporation), 2002. 10. 30, 全文 & JP 2001-217001 A, 全文 & JP 2001-217002 A & JP 2001-217003 A & JP 2001-217004 A	1, 6-10 2, 3
X A	JP 6-13108 A (株式会社ブリヂストン) , 1994. 01. 21, 全文 & JP 11-144757 A	1, 6-10 2, 3

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1 - 3, 6 - 10

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲1-10に記載されている一群の発明は、「式(I)で表されるホスファゼン誘導体よりなる二次電池の非水電解液用添加剤」であるという事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、この事項は先行技術文献、例えば、JP 2001-338682 A (ソニー株式会社), 2001.12.07や、JP 2001-338683 A (日本化学工業株式会社), 2001.12.07や、JP 2002-83628 A (株式会社ブリヂストン), 2002.03.22等、に記載されているため、特別な技術的特徴とはなりえない。

そうすると、請求の範囲1-10に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。そのため、請求の範囲1-10に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の数、すなわち、発明の数につき検討すると、請求の範囲1を直接引用している請求の範囲2, 4, 5, 6はそれぞれ1個の発明ととらえることができる。

したがって、以下の従属項について詳細な検討をするまでもなく、この国際出願の請求の範囲には、少なくとも以下の4個の発明が記載されていると認める。

A群：請求の範囲1, 2, 及び請求の範囲2を引用する3並びに6-10

B群：請求の範囲4, 及び請求の範囲4を引用する6-10

C群：請求の範囲5, 及び請求の範囲5を引用する6-10

D群：請求の範囲6, 及び請求の範囲6を引用する7-10